

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 16 NOV 2004

WIPO PCT

EPO4/12450

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 001 599.6

Anmeldetag: 09. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG,
64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
Schmelzpolymerisaten im Rohrreaktor

IPC: C 08 J, C 09 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

A 9161
08/00
EDV-L

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Schmelzpolymerisaten im Rohrreaktor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen radikalischen homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen.

Es gibt eine Vielzahl von Polymerisationsreaktionen. Die bekanntesten sind Lösungs-, Fällungs-, Suspensions-, Emulsions- und Substanzpolymerisation. Alle Polymerisationen haben Vor- und Nachteile.

Bei der Substanzpolymerisation handelt es sich um eine Polymerisationsreaktion in flüssigen oder geschmolzenen Monomeren, der lediglich Initiatoren zugefügt werden müssen. Die Substanzpolymerisationen zeichnen sich durch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten, hohe Reinheit der Produkte und geringe Aufarbeitungskosten aus, weil auf eine aufwendige Abtrennung von Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Die Nachteile finden sich in der steigenden Viskosität und der steigenden Reaktionswärme wieder.

Verfahren zur Schmelzpolymerisation sind in großer Zahl bekannt. Sie werden meistens in diskontinuierlicher Verfahrensführung in Rührkesseln durchgeführt. Vorteilhaft ist hierbei die fast vollständige Umsetzung der Monomere zum Produkt. Nachteilig ist jedoch der geringe Durchsatz. Jeder Ansatz muss separat zusammengestellt werden und die Umsetzung durch Temperatur und gegebenenfalls Druck gestartet werden. Nach erfolgter Umsetzung muss der Rührkessel entleert werden, bevor ein neuer Ansatz vorbereitet werden kann. Diese Nachteile werden durch kontinuierliche Prozessführung umgangen. Hierzu werden zumeist Rohrreaktoren verwendet. Diese weisen allerdings wieder geringere Umsätze auf.

In DE 2332748 wird ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe man beim langsamen Durchsatz einer viskosen Masse durch einen rohrförmigen Reaktor

eine gleichmäßige Verteilung der Verweilzeit erreichen kann. Idealerweise wird in einem Rohrreaktor eine Pfropfenströmung erzeugt, um zu verhindern, dass die Durchsatzgeschwindigkeit in der Nähe der Wand des Reaktorrohres wesentlich geringer ist als in der Mitte. Die verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor würden zu einer breiten Molmassenverteilung führen.

Die Geschwindigkeit, mit der die viskose Masse durch das Reaktorrohr geführt wird, hängt im Allgemeinen von der Zeit ab, die für die im Reaktor stattfindende Reaktion benötigt wird und vom beabsichtigten Umsetzungsgrad. Bei einer Polymerisationsreaktion wählt man beispielsweise die Durchsatzgeschwindigkeit so, dass eine Monomerumsetzung erreicht wird, bei der ein Polymer mit den gewünschten Eigenschaften gebildet wird. Diese Art des Durchsatzes unterscheidet sich daher vom Durchsatz nicht reagierender Flüssigkeiten, wie z.B. von Ölen durch Rohrleitungen. Im letzteren Fall ist es wichtig, die Durchsatzgeschwindigkeit möglichst hoch zu halten, um den Durchsatz zu steigern. Beim Transport von Ölen führt dies gewöhnlich zu einem turbulenten Durchfluss, während es bei Reaktionen im Rohrreaktor wünschenswert ist, Turbulenz zu vermeiden.

Ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Reaktorgestaltung ist die Viskosität, die im Reaktor vorliegt. Bei Polymerisationsreaktionen, insbesondere bei Substanz- und Schmelzpolymerisationen treten sehr hohe Viskositäten auf. Außerdem steigt die Reaktionswärme stark an. Es ist dabei von Bedeutung, dass die Reaktion an allen Stellen der viskosen Masse gleich schnell fortschreitet, damit sich keine Nester mit hoher Viskosität und hohem Umsatz bilden. Diese können zum Durchgehen der Reaktion oder zu Verstopfungen des Rohrreaktors führen. In DE 2332748 versucht man das Problem zu lösen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man während des Durchsatzes der viskosen Masse durch den Rohrreaktor zwischen der Reaktorwand und der viskosen Masse eine Schicht aus einer Flüssigkeit aufrechterhält, welche eine niedrigere Viskosität hat. Das Verfahren hat jedoch den großen Nachteil, dass über die Rückvermischung der Flüssigkeit mit niedriger Viskosität mit der höher viskosen

Polymerlösung, eine breitere Molmassenverteilung entsteht. Außerdem ist eine aufwendige Apparatechnik notwendig, um den Flüssigkeitsfilm niedriger Viskosität an der Reaktorwand zu erzeugen. Dazu muss der gesamte Rohrreaktor um seine eigene Achse gedreht werden.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, Polymere oder Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Das Verfahren sollte in der Lage sein, die Monomere in Substanz zu polymerisieren.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen radikalische homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomermischung in einem Rohrreaktor unten einspeist, in Gegenwart eines Initiators oder Initiatorgemisches auf Reaktionstemperatur erhitzt, mit einem Rührer bei 5 bis 50 min⁻¹ rührt und das geschmolzene Polymerisat am Kopf des Rohrreaktors austrägt. Die Schreibweise (Meth)acrylat bedeutet hier sowohl Methacrylat, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat usw., als auch Acrylat.

Überraschend wurde gefunden, dass in dem erfindungsgemäßen Rohrreaktor die Monomere/Monomergemische von unten zugeführt mit steigendem Umsatz durch die damit verbundene Erhöhung der Viskosität ein gleichmäßiges Strömungsprofil bilden. Die stärker umgesetzten Gemische mit höherer Viskosität bilden eine „Deckschicht“ auf den Gemischen niedrigerer Viskosität, so dass kaum Rückvermischung auftritt. Dies führt zu engen Molekulargewichtsverteilungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Monomermischungen, die neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder Initiatormischungen und einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Die Monomere oder Monomergemische sowie Zusätze, wie z.B. Initiator, Regler, Weichmacher usw., können einzeln oder vorgemischt von unten dem

Rohrreaktor zugeführt werden. In einer besonderen Ausführungsform können 2 oder mehrere Monomerströme mit den jeweiligen Reglern, Initiatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen getrennt zugeführt werden. Besonders bevorzugt wird ein Monomerstrom mit Reglern oder Reglermischungen und ein zweiter Monomerstrom mit Initiatoren oder Initiatormischungen dem Reaktor zugeführt. Die Ausgangsstoffe können auch vorgewärmt zugeführt werden. Die Ausgangsstoffe werden besonders bevorzugt auf ca. 50°C vorgewärmt. Einzelne Komponenten können auch über zusätzliche Einfüllöffnungen im unteren Drittel des Rohrreaktors zugeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Bevorzugt werden Polymerisate aus Schmelzpolymerisationen. Besonders bevorzugt werden Schmelzpolymerisate, deren Glas temperatur $\leq 70^{\circ}\text{C}$ beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Rohrreaktor, der vorteilhafterweise vertikal angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktorzonen separat beheizbar sind und ein zentral angeordnetes Rührwerk bei Umdrehungen zwischen 5 bis 50 min^{-1} rührt. Die Edukte werden von unten zugeführt, das Produkt wird am Kopf bzw. am oberen Drittel des Rohrreaktors abgeführt. Der Produktstrom kann durch die erzielten hohen Umsätze sofort mit herkömmlichen Verarbeitungsmaschinen weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann über einen nachgeschalteten Entgasungsextruder das Material direkt zu Formteilen weiterverarbeitet werden. Über die Entgasungsstufen können dabei Restmonomere oder Lösungsmittelreste abgeführt werden.

Der Produktstrom kann wahlweise auch in einem nachgeschalteten Rührreaktor oder Rührkesselkaskaden einer Endpolymerisation zugeführt werden.

Die Viskosität der Stoffgemische im Inneren des Reaktors ist abhängig vom Polymerisationsgrad. Zumeist besitzen die eingespeisten Monomere und/oder

Monomergemische eine geringere Viskosität als die Polymerisate, d.h., dass im Rohrreaktor an verschiedenen Punkten verschiedene Viskositäten vorliegen.

Die einzelnen Segmente des erfindungsgemäßen Rohrreaktors können separat beheizt und gekühlt werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Monomermischungen und Polymerisate durch die Temperaturführung im Reaktor immer im flüssigen Zustand vorliegen. Die hochviskosen Massen werden über hohe Temperaturen fließfähig gehalten. Damit könne hohe Umsätze erzielt werden.

Durch die optimale Temperierung der viskosen Masse im Reaktorinneren können Anhaftungen an der Reaktorwand vermieden werden, die zu Verstopfungen führen können.

Die Lineargeschwindigkeit der viskosen Masse in Längsrichtung des Rohrreaktors beträgt weniger als 50 cm/sec und liegt gewöhnlich unter 5 cm/sec. In einzelnen Fällen kann die Geschwindigkeit in der Größenordnung von Zehntel Zentimeter je Sekunde liegen.

Die Dimensionen des Reaktors spielen grundsätzlich eine untergeordnete Rolle. Wichtig sind jedoch die Verhältnisse Länge zu Durchmesser. Damit wird der Reaktionsverlauf beeinflusst, so dass die Reaktion kontrolliert fortschreitet, ohne dass die Durchsatzgeschwindigkeit zu niedrig oder zu hoch ist, oder der Wärmeaustausch nicht kontrollierbar ist.

Die Länge des Rohrreaktors liegt zwischen 0,5 und 100 m, insbesondere zwischen 1 und 25 m. Als Durchmesser sind 0,1 bis 1 m zweckmäßig. Bevorzugt liegt das Verhältnis von Länge zu Durchmesser zwischen 250 und 5. Bevorzugt liegt das Verhältnis bei 8 bis 20, besonders bevorzugt bei 12. Der Querschnitt des Rohres ist bevorzugt kreisförmig. Der Querschnitt des Reaktorrohres bleibt vorteilhafterweise senkrecht zur Durchflussrichtung konstant.

Im erfindungsgemäßen Rohrreaktor ist zentral ein Rührer angeordnet. Das langsam drehende Rührwerk sorgt für ein gleichmäßiges Temperaturprofil im Reaktor. Die wärmeren Partikel an der Reaktorwand werden über den Rührvorgang zum Reaktorinneren bewegt, während kältere Partikel zur Reaktorwand befördert werden. Die Rührgeschwindigkeit liegt zwischen 5 und 50 min^{-1} , bevorzugt zwischen 10 und 30 min^{-1} .

Der Rührer und die Rührblätter können eine beliebige Geometrie aufweisen. Bevorzugt wird ein Blattrührer verwendet. Vorteilhafterweise ist der Rührer in der Mitte des Rohrreaktors angeordnet. In einer bevorzugten Ausführungsform sind mehrere Rührelemente übereinander an der Rührwelle angeordnet. Bevorzugt haben die einzelnen Rührblätter eine große Fläche. Damit kann in jedem Rohrreaktorsegment eine gleichmäßige Rührströmung aufgebaut werden.

Der Rührer im erfindungsgemäßen Rohrreaktor ist so ausgelegt, dass das Querschnittsverhältnis Innendurchmesser des Rohrreaktors zum Durchmesser des Rührers zwischen 1,10 und 1,90 liegt, vorzugsweise zwischen 1,40 und 1,45. Das Verhältnis Rohrreaktorabmaße zu Rührgeschwindigkeit lässt sich über die Umfangsgeschwindigkeit genauer definieren. Die Umfangsgeschwindigkeit liegt vorzugsweise bei 1 cm/s bis 10 cm/s, besonders bevorzugt bei 6 cm/s. Diese langsam laufenden wandgängigen Rührer lösen die Rühraufgaben optimal.

Ein weiteres Kriterium liefert die Verweilzeit. In Abhängigkeit von den gewünschten Molmassen wird deshalb die Durchflussgeschwindigkeit variiert. Große Durchflussgeschwindigkeiten führen zu kurzen Verweilzeiten und damit zu kleinen Molmassen. Kurze Verweilzeiten reduzieren auch den Monomerumsatz. Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren liefert hohe Umsätze. Dies wird erreicht durch ausreichend lange Verweilzeiten.

Bei bevorzugten Durchführungsformen werden ein Methacrylsäureester eines Alkoholgemisches aus Talgalkohol und C13-C18-Alkylalkohol,

Acrylsäureester, hochraffinierte Mineralöle (z.B. Schell Öl SM 920, Telura Öl 630) gegebenenfalls mit Methylmethacrylat und/oder Butylmethacrylat und den entsprechenden Initiatoren und Reglern umgesetzt.

Die Polymerisate können als Schmelzkleber, als Viskositätsindexverbesserer oder

als Stockpunktverbesserer verwendet werden. Außerdem können die Polymerisate als Lacke verwendet werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Rohrreaktors ist in Abbildung 1 dargestellt und umfasst z.B.: 4 unabhängig voneinander angesteuerte Kühl-/Heizzonen (K1, K2, K3, K4), Blattrührer (B) über die gesamte Reaktorhöhe, Dosierpumpen (D) sowie Vorratsbehälter (V1, V2, V3) für die Initiatorlösungen und die Monomermischungen. Der Rohrreaktor kann beispielsweise aus 4 übereinander stehenden Mantelrohren aufgebaut werden. Oben und unten kann der Reaktor mit Hauben verschlossen werden. Diese Hauben können die Anschlüsse für die Einspeisung der Monomeren bzw. Initiatorlösungen und den Produktauslauf oben tragen. Ferner können in die Hauben die Lager eines Blattrührers eingesetzt werden. Der wandgängig ausgelegte Rührer kann z.B. bei einer Nennweite 100 (Mantelrohr) ein Blattrührer mit einer Breite (Durchmesser) von 80 mm und einem Durchmesser der Welle von 12 mm sein. Vorteilhaft sind zusätzliche Lagerungen des Rührers in Abhängigkeit von der Länge des Reaktors.

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung A aus 234 g eines Methacrylsäureesters, 37,5 g Butylmethacrylat, 28,5 g Methylmethacrylat und 6,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2%) und eine Mischung B aus 234 g eines Methacrylsäureesters, 37,5 g Butylmethacrylat, 28,5 g Methylmethacrylat und 0,6 g Dodecylmercaptan (0,2%) werden getrennt einem Rohrreaktor ($V_R \sim 1,2$ Liter) zugeführt. Bei einer Temperatur von 125°C , einer Rührerdrehzahl von 20 min^{-1} und einem Durchsatz von $0,5 \times V_R/\text{h}$ werden die Mischungen A und B miteinander umgesetzt. Für das Polymerisat beträgt der J-Wert $\sim 47 \text{ ml/g}$ bei einem Umsatz von 97-98%. Der J-Wert wird in Chloroform bei 23°C nach ISO 1628 Teil 6 gemessen.

Das Molekulargewicht kann z. B. nach der Differential-Scanning-Chromatographie Methode (DSC) oder durch Gelchromatographie anhand von Polymethylmethacrylat-Eichstandards bzw. Eichgeraden, die mit der Viskositätszahl korrelieren, bestimmt werden.

Beispiel 2

Kontinuierliche Schmelzpolymerisation

Eine Mischung A aus 1000 g eines Acrylsäureesters und 20 g Dodecylmercaptan und eine Mischung B aus 1000 g eines Acrylsäureesters und 5 g tert-Butylperpivalat werden getrennt einem Rohrreaktor ($V_R \sim 1,2$ Liter) zugeführt. Bei einer Temperatur von 125°C , einer Rührerdrehzahl von 18 min^{-1} und einem Durchsatz von $2 \times V_R/\text{h}$ werden die Mischungen A und B miteinander

umgesetzt. Das Molekulargewicht M_w des Polymerisats beträgt 37.000 und der J-Wert 11 ml/g bei einem Umsatz von 80-85%.

Beispiel 3

Kontinuierliche Schmelzpolymerisation

Eine Mischung A aus 485 g eines Acrylsäureesters, 106 g hochraffiniertes Mineralöl (Shell Öl SM 920), 0,97 g Dodecylmercaptan (0,1%) und eine Mischung B aus 485 g eines Acrylsäureesters, 106 g hochraffiniertes Mineralöl (Shell Öl SM 920) und 1,94 g tert-Butylperpivalat (0,2%) werden getrennt in einen Rohrreaktor gegeben. Bei einer Temperatur von 92-94°C, einer Rührerdrehzahl von 19 min⁻¹ und einem Durchsatz von 1 x V_R /h wird die Mischung umgesetzt. Das Molekulargewicht M_w des Polymerisats beträgt 512.000, der Umsatz ~ 86%.

Beispiel 4

Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung aus 578,7 g eines Methacrylsäureesters (9,8% Methylmethacrylat), 21,3 g Methylmethacrylat (3,5%), 12,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2,0%) und 4,5 g Dodecylmercaptan (0,6%) wird in einen Rohrreaktor ($V_R \sim 1,2$ Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von ~125°C, einer Rührerdrehzahl von 18 min⁻¹ und einem Durchsatz von 0,5 x V_R /h umgesetzt. Der J-Wert des Polymerisats beträgt ~ 23-26 ml/g und der Umsatz 97%.

Beispiel 5

Kontinuierliche Substanzpolymerisation

Eine Mischung aus 600 g eines Methacrylsäureesters (8,7% Methylmethacrylat), 12,0 g tert-Butylper-2-ethylhexanoat (2,0%) und 1,5 g Dodecylmercaptan (0,25%) wird in einen Rohrreaktor ($V_R \sim 1,2$ Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von $\sim 125^\circ\text{C}$, einer Rührerdrehzahl von 20 min^{-1} und einem Durchsatz von $0,5 \times V_R/\text{h}$ umgesetzt. Der J-Wert des Polymerisats beträgt $\sim 27 \text{ ml/g}$ und der Umsatz 97%.

Beispiel 6

Kontinuierliche Schmelzpolymerisation mit nachgeschalteter Endpolymerisation

Eine Mischung A aus 850 g eines Acrylsäureesters, 34 g Dodecylmercaptan (2%) und eine Mischung B aus 850 g eines Acrylsäureesters und 13,6 g tert-Butylperpivalat (0,8%) werden in einen Rohrreaktor ($V_R \sim 1,2$ Liter) gegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von $\sim 125^\circ\text{C}$, einer Rührerdrehzahl von 19 min^{-1} und einem Durchsatz von $1,5 \times V_R/\text{h}$ umgesetzt. In einem nachgeschalteten Rührbehälter ($V_R = 1,5 \times V_R$) wird das Gemisch einer Endpolymerisation unterzogen. Der J-Wert des Polymerisats beträgt $\sim 13 \text{ ml/g}$ und der Umsatz 97%.

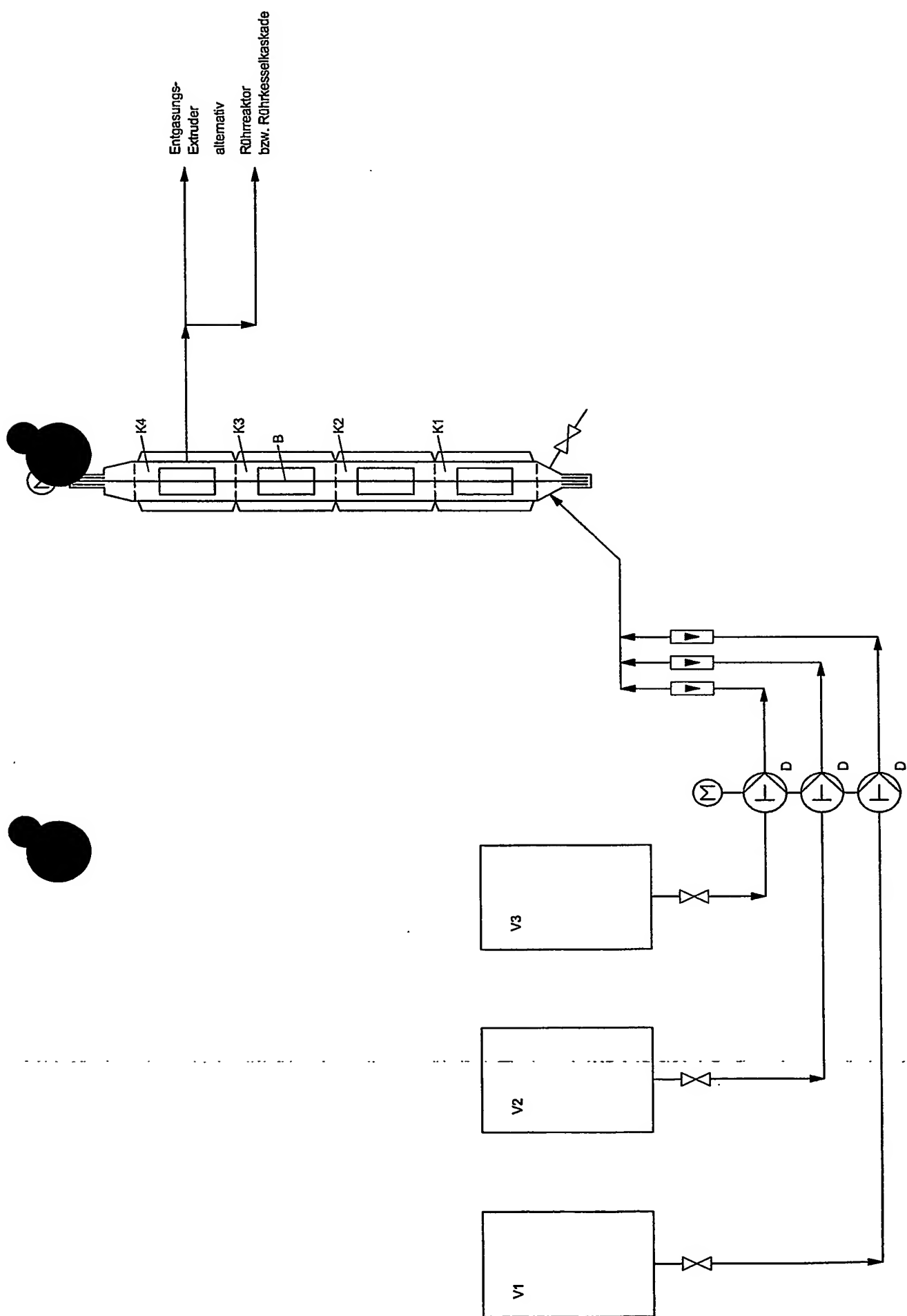


Abbildung 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen radikalischen homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Monomermischung in einem Rohrreaktor unten einspeist, in Gegenwart eines Initiators oder Initiatorgemisches auf Reaktionstemperatur erhitzt, mit einem Rührer bei 5 bis 50 min⁻¹ rührt und das geschmolzene Polymerisat am Kopf des Rohrreaktors austrägt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomermischungen und Polymerisate durch die Temperaturführung im Reaktor immer im flüssigen Zustand vorliegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Initiator oder Initiatorgemisch im Rohrreaktor zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomergemisch vorgeheizt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es lösungsmittelfrei durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Endpolymerisation in einem nachgeschalteten Reaktor erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Weiterverarbeitung des Polymerisats direkt in einer nachgeschalteten Verarbeitungsapparatur erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Monomermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Rohrreaktor eingespeist werden.
9. Monomermischungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder

Initiatormischungen und einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

10. Monomermischungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung neben einem oder mehreren Monomeren einen Initiator oder Initiatormischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und die andere Mischung neben einem oder mehreren Monomeren einen Regler oder Reglermischungen sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
11. Polymerisate hergestellt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schmelzpolymerisate eine Glasatemperatur $\leq 70^{\circ}\text{C}$ haben.
12. Rohrreaktor, vertikal angeordnet, mit Eduktzuführung im unteren Drittel, Produktabführung im oberen Drittel, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktorzoncn separat beheizbar sind und ein zentral angeordnetes Rührwerk bei Umdrehungen zwischen 5 bis 50 min^{-1} rührt.
13. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Schmelzkleber.
14. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Viskositätsindexverbesserer.
15. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Stockpunktverbesserer.
16. Verwendung der Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-8, als Lacke.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen radikalische homogenen Lösungs- oder Schmelzpolymerisation von (Meth)acrylat-Monomermischungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.